

Rec'd PATENT: 07 SEP 2004

10/506705

ST/JP 03/00197

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 07 MAR 2003

WIPO 04.01.08 CT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 6月13日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-172720

[ST.10/C]:

[JP2002-172720]

出 願 人

Applicant(s):

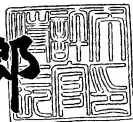
東レ株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3008564

【書類名】 特許願

【整理番号】 21E26120-A

【提出日】 平成14年 6月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B29D 7/01

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 田中 裕之

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 松井 良輔

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 橋本 幸吉

【特許出願人】

【識別番号】 000003159

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【代表者】 平井 克彦

【電話番号】 047-350-6015

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005186

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガスバリア性ポリエステルフィルム

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンテレフタレートを主な繰り返し単位とするポリエステル A70～97重量%、ブチレンテレフタレートを主な繰り返し単位とするポリエステル B3～30重量%を混合してなる、融点が245～270℃の二軸配向ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、金属アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化珪素よりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属化合物の蒸着層を設けてなるガスバリア性ポリエステルフィルム。

【請求項2】 二軸配向ポリエステルフィルムのフィルム長手方向の弾性率が3 GPa以上7 GPa以下であることを特徴とする請求項1に記載のガスバリア性ポリエステルフィルム。

【請求項3】 二軸配向ポリエステルフィルムの薄膜硬度計を用いて測定した0.2 μm押し込み時のピッカース硬度が100 MPa～500 MPaであることを特徴とする請求項1または2に記載のガスバリア性ポリエステルフィルム。

【請求項4】 二軸配向ポリエステルフィルムを溶融、急冷した後再昇温した際に150℃～235℃の範囲に融点が観察されないことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のガスバリア性ポリエステルフィルム。

【請求項5】 二軸配向ポリエステルフィルムの面配向係数が0.10～0.16であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のガスバリア性ポリエステルフィルム。

【請求項6】 二軸配向ポリエステルフィルムの厚みが5～50 μm、ヘイズ値が0.1～5%であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のガスバリア性ポリエステルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、二軸配向ポリエステルフィルムの表面に金属および/または金属酸化物の蒸着層を設けた、特に包装用分野において好適に使用できるガスバリア性

ポリエステルフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリエステルフィルム、特にポリエチレンテレフタレートを主成分とするポリエステルフィルムは、優れた機械的特性、熱的特性、電気的特性、表面特性、光学特性、また、耐熱性、耐薬品性などの性質を利用して、磁気記録媒体用、工業材料用、包装用など種々の用途に幅広く用いられている。これらの中でも特に包装材料においては、内容物の酸化、吸湿を防ぎ賞味期限などをより長くする目的で、ガスバリア性フィルムを利用するケースが非常に増加している。包装用途における、ガスバリア性素材としては、ポリ塩化ビニリデンコートフィルム、エチレンビニルアルコールフィルムや、アルミ箔をラミネートしたフィルムなどが用いられているが、近年の環境問題に関する規制が広がる中で、アルミ箔のような焼却残渣が発生する素材や、ポリ塩化ビニリデンのように焼却時に塩素ガスの発生したり、ダイオキシン類の生成が懸念される素材の使用は制限される方向にある。そのため、ポリエステルフィルム上に金属アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化珪素の少なくとも一種の金属化合物の蒸着層を設けてなるガスバリア性ポリエステルフィルムが多く用いられているが、得られるガスバリア性は十分なものではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の問題を解決し、良好なガスバリア性を有し、かつ耐熱性に優れたポリエステルフィルムを提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため本発明のガスバリア性ポリエステルフィルムは、主として次の構成を有する。すなわち、

エチレンテレフタレートを主な繰り返し単位とするポリエステルA70～97重量%と、ブチレンテレフタレートを主な繰り返し単位とするポリエステルB3～30重量%を混合してなる、融点が245～270℃の二軸配向ポリエステル

フィルムの少なくとも片面に、金属アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化珪素よりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属化合物の蒸着層を設けてなるガスバリア性ポリエステルフィルムである。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明のガスバリア性ポリエステルフィルムの基材として用いる二軸配向ポリエステルフィルムは、エチレンテレフタレートを主な繰り返し単位とするポリエステルA 70～97重量%と、ブチレンテレフタレートを主な繰り返し単位とするポリエステルB 3～30重量%を混合して得られる。

【0006】

上記ポリエステルには、ジオール成分としてトリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコールなどの直鎖アルキレングリコールやジエチレングリコールやポリエチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコールなどのエーテル結合を有するジオールや、ジカルボン酸としてイソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等から選ばれる芳香族ジカルボン酸、セバチン酸、ダイマー酸などの長鎖を有するジカルボン酸などの共重合成分を本発明の目的を阻害しない範囲で用いても良いが、エチレングリコール、ヘキサメチレングリコールおよびテレフタル酸以外の共重合成分の含有量は15モル%以下、さらには5モル%以下であることが好ましい。共重合成分がかかる好ましい範囲であると、融点が245℃より小さくなりにくく、耐熱性に優れたフィルムとなる。

【0007】

本発明のガスバリア性ポリエステルフィルムの基材として用いる二軸配向ポリエステルフィルム中のエチレンテレフタレートを主な繰り返し単位とするポリエステルAの添加量は70～97重量%、好ましくは75～90重量%、ブチレンテレフタレートを主な繰り返し単位とするポリエステルBの添加量は3～30重量%、好ましくは5～10重量%である。エチレンテレフタレートを主な繰り返し単位とするポリエステルAの添加量が97重量%を超えるか、ブチレンテレフタレートを主な繰り返し単位とするポリエステルBの添加量が3重量%より小さいと十分なガスバリア性が得られない。また、エチレンテレフタレートを主な繰

り返し単位とするポリエステルAの添加量が70重量%より少ないか、ブチレンテレフタレートを主な繰り返し単位とするポリエステルBの添加量が30重量%より大きいと耐熱性、弾性率や強度の劣ったフィルムとなってしまう。

【0008】

本発明のガスバリア性ポリエステルフィルムの基材として用いる二軸配向ポリエステルフィルムは、融点を245～270℃、好ましくは249～257℃とするものである。融点が245℃より低いと、良好なガスバリア性を得ることが困難となり、また、ガスバリア性が良好なフィルムが得られた場合でも、張力下でのクリープ特性が悪かったり、長手方向の弾性率が小さくなるため、蒸着後の工程張力により蒸着層にクラックが入りやすくなり、ガスバリア性が低下してしまう。また、本発明の構成のポリエステルでは一般に融点を270℃以上とすることは困難である。

【0009】

本発明のガスバリア性ポリエステルフィルムの基材として用いる二軸配向ポリエステルフィルムは、フィルムを熔融、急冷した後再昇温した際に150℃～235℃の範囲に融点が観察されないことが好ましい。ここで、融点が観察されるかどうかについては、以下の方法で判断することができる。フィルムを300℃、5分間熔融した後急冷したサンプルを示差走査熱量計(DSC)を用いて20℃/分で昇温した際に、150～235℃の範囲にポリマーの融解に起因する2J/g以上の吸熱ピークが存在しない場合、この温度範囲に融点が観察されないと判断できる。熔融急冷後再昇温した際に150℃～235℃の範囲に融点が観察される場合、耐熱性、弾性率の劣ったフィルムとなりやすいだけでなく、2種のポリエステルの相分離構造に起因した蒸着膜の欠点が発生しやすく、良好なガスバリア性を得ることが困難になる。熔融急冷後再昇温した際に150℃～235℃の範囲に融点が観察されないポリエステルフィルムを得るためには、各ポリエステルの共重合成分の種類と量、分子量、添加量を工夫することが有効であるが、特にエチレンテレフタレートを主な繰り返し単位とするポリエステルAとブチレンテレフタレートを主な繰り返し単位とするポリエステルBの融点差を小さくするか、融点差が大きな場合はブチレンテレフタレートを主な繰り返し単位

とするポリエステルBの配合比率を少なくすることが有効である。

【0010】

本発明のガスバリア性ポリエステルフィルムの基材として用いる二軸配向ポリエステルフィルムの長手方向の弾性率は、3 GPa～7 GPa、さらには3.5 GPa～6.5 GPaであることが好ましい。基材として用いる二軸配向ポリエステルフィルムの長手方向の弾性率がかかる好ましい範囲である場合、蒸着後のフィルム加工時、例えば製袋機内で大きなフィルム長手方向の張力を受けた場合に基材フィルムが変形しても蒸着膜が十分に追従でき、亀裂が入ることはなく、ガスバリア性が低下するといった問題は発生しない。また、フィルム幅方向の弾性率などのフィルム特性にも優れ、異方性を小さく維持できる。

【0011】

本発明のガスバリア性ポリエステルフィルムの基材として用いる二軸配向ポリエステルフィルムの面配向係数は0.10～0.16であることが好ましく、さらに好ましくは0.15～0.16である。面配向係数がかかる好ましい範囲であると弾性率の低下を抑制でき、一方、ガスバリア性を優れたものとできる。二軸配向ポリエステルフィルムの面配向係数はフィルム長手方向および幅方向の予熱温度、延伸温度、延伸倍率、弛緩率、延伸後の熱処理温度を工夫することにより目的の範囲とすることができる。

【0012】

本発明のガスバリア性ポリエステルフィルムの基材として用いる二軸配向ポリエステルフィルムの薄膜硬度計を用いて測定した0.2 μm押し込み時のピッカース硬度は100 MPa～500 MPa、さらには100 MPa～450 MPaであることが好ましい。モース硬度の測定には対稜角80°の先端を有するダイヤモンド三角圧子を用いることにより微小な範囲のフィルム表面の硬度を測定することができる。ガスバリア性フィルムの基材の二軸配向ポリエステルフィルムを構成するポリエステルの組成を上記のような特定の組成とし、ピッカース硬度を500 MPa以下とすることにより、二軸配向ポリエステルフィルムの2軸延伸後の熱処理や、蒸着時の熱履歴により、基材表面の微小な範囲で見た表面のうねりや突起が抑制され、蒸着層の欠点が抑制され、基材と蒸着層の接着力が大

きくなり高いガスバリア性が得られやすくなるため好ましい。また、本発明のガスバリア性フィルムの基材のような特定の組成のポリエステルからなる二軸配向ポリエステルフィルムでは、モース硬度を100MPa以下とすることは一般に困難である。ピッカース硬度を小さくするためには、二軸延伸ポリエステルフィルム中のブチレンテレフタレートを主な繰り返し単位とするポリエステルBの構成比率を大きくする方法、延伸温度を高くしたり延伸倍率を小さくすることにより二軸延伸ポリエステルフィルムの面配向係数を小さくする方法、延伸後の熟処理温度を低くして二軸延伸ポリエステルフィルムの結晶化度を低くする方法などが挙げられるが、いずれの方法によっても二軸延伸ポリエステルフィルムの面配向係数やフィルム長手方向の弾性率が小さくなりやすく、長手方向の弾性率が小さいことが原因で蒸着層割れなどの問題が発生しやすくなるため、モース硬度とフィルム長手方向の弾性率やフィルムの面配向係数を好ましい範囲内とするため原料組成や製膜条件を工夫する必要がある。

【0013】

本発明のガスバリア性ポリエステルフィルムの基材として用いる二軸配向ポリエステルフィルムの厚みは5～50 μ mが好ましく、さらに好ましくは10～25 μ mである。基材として用いる二軸配向ポリエステルフィルムの厚みがかかる好ましい範囲であると蒸着時の搬送性に優れ、一方、屈曲時においても蒸着層にクラックが入りにくい。

【0014】

本発明のガスバリア性ポリエステルフィルムの基材として用いる二軸配向ポリエステルフィルムのヘイズ値は0.1～5%であることが好ましい。滑り性が良好な二軸配向ポリエステルフィルムとするためには一般的に滑剤などの添加が必要となるため、一般にヘイズ値を0.1%以下にすることは困難である。基材フィルム原反のヘイズ値がかかる好ましい範囲である場合、ヘイズの原因となるフィルム内部および表面の不均一性が少ないので蒸着膜の欠陥の原因となりにくく、ガスバリア性が低下することはない。

【0015】

本発明のガスバリア性ポリエステルフィルムの基材として用いる二軸配向ポリ

エステルフィルムの厚さは $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましい。フィルムの厚さがかかる好ましい範囲である場合、包装用の袋として用いる時のハンドリング性に優れ、また、基材の剛性に優れるので蒸着後の工程張力による蒸着層の割れが発生しにくく、蒸着後の工程内で蒸着層を外側にして曲げられるような変形を受けた場合にも、蒸着面側の変形が大きくなりにくいため蒸着層の割れが発生しにくい。

【0016】

本発明のガスバリア性ポリエステルフィルムの基材である二軸配向ポリエステルフィルムの密度は $1.36 \sim 1.41 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。密度がかかる好ましい範囲である場合、弾性率が小さくなりやすく、一方、脆いフィルムとなりやすく、フィルムのピッカース硬度が大きくなりすぎることもないのでガスバリア性に優れたフィルムとできる。

【0017】

本発明のガスバリア性ポリエステルフィルムの基材は取り扱い性、加工性を向上させるために、滑剤として平均粒子径が好ましくは $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の公知の内部粒子、無機粒子および／または有機粒子を $0.01 \sim 3$ 重量%含有させることも好ましい。かかる場合、フィルムのヘイズ値が $0.1 \sim 5\%$ の範囲となるように工夫することが好ましい。

【0018】

内部粒子の析出方法としては公知の技術を用いることができるが、たとえば特開昭48-61556号公報、特開昭51-12860号公報、特開昭53-41355号公報、特開昭54-90397号公報などに記載の技術を採用することができる。さらに、特公昭55-20496号公報、特開昭59-204617号公報などの他の粒子を併用することもできる。平均粒子径や添加量にかかる好ましい範囲とすると、フィルムに欠陥が生じにくく、ガスバリア性が低下しにくい。

【0019】

かかる無機粒子としては、たとえば湿式および乾式シリカ、コロイダルシリカ、ケイ酸アルミ、酸化チタン、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム

ム、酸化アルミ、マイカ、カオリン、クレーなど、有機粒子としてはスチレン、シリコン、アクリル酸類、メタクリル酸類、ポリエステル類、ジビニル化合物などを構成成分とする粒子を使用することができる。なかでも、湿式および乾式シリカ、アルミナなどの無機粒子およびスチレン、シリコン、アクリル酸、メタクリル酸、ポリエステル、ジビニルベンゼンなどを構成成分とする粒子を使用することが好ましい。さらに、これらの内部粒子、無機粒子および有機粒子は二種以上を併用してもよい。

【0020】

また、本発明のガスバリア性フィルムの基材として用いるポリエステルフィルム中には本発明の効果を阻害しない範囲内で各種の添加剤や樹脂組成物、架橋剤などを含有しても良い。例えば酸化防止剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、有機、無機の粒子、顔料、染料、帯電防止剤、核剤、難燃剤、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、ゴム系樹脂、ワックス組成物、メラミン系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、メチロール化、アルキロール化された尿素系架橋剤、アクリルアミド、ポリアミド、エポキシ樹脂、イソシアネート化合物、アジリジン化合物、各種シランカップリング剤、各種チタネート系カップリング剤などを挙げることができる。

【0021】

本発明のガスバリア性フィルムの基材として用いるポリエステルフィルムを構成するポリエステルの極限粘度（25℃のo-クロロフェノール中で測定）は、溶融押出性や得られるフィルムの弾性率を好ましい範囲とするために0.4～1.2dl/gであることが好ましく、0.5～0.8dl/gであるのがより好ましい。

【0022】

次に、本発明のガスバリア性フィルムの基材である二軸配向ポリエステルフィルムの製造方法としては、特に限定されるものではないが、例えばポリエステルの必要に応じて高温減圧下で乾燥した後、公知の溶融押出機に供給、溶融しスリット状のダイからシート状に押し出し、ワイヤー状電極もしくはテープ状電極を使

用して静電印加する方法、キャストイングドラムと押出したポリマーシート間に水膜を設けたキャスト法などにより冷却固化し未延伸フィルムを得る。かかる未延伸フィルム加熱ロール間の周速差を用いて長手方向に延伸した後、クリップに把持して幅方向に延伸する、あるいは幅方向に延伸した後、長手方向に延伸する逐次二軸延伸法、クリップに把持してフィルムの長手方向、幅方向をほぼ同時に延伸していく同時二軸延伸法などにより延伸を行う。かかる延伸方法において、採用される延伸倍率としては、それぞれの方向に好ましくは2.0～5.5倍、さらに好ましくは2.5～4.0倍である。また、延伸速度は1000～2000000%/分であることが望ましく、延伸温度はポリエステルのガラス転移点～ガラス転移点より40℃高い温度の間の温度範囲が好ましい。また、延伸は各方向に対して複数回行ってよい。

【0023】

さらに二軸延伸の後にフィルムの熱処理を行うが、この熱処理はオープン中で定長もしくは順次収縮させながら140～230℃の熱処理温度で1～30秒間熱処理を行う。弾性率、面配向係数、ピッカース硬度を好ましい範囲とするためには上述のようにポリエステルの組成、フィルム長手方向および幅方向の予熱温度、延伸温度、延伸倍率、弛緩率、延伸後の熱処理温度を工夫する必要がある。

【0024】

本発明のガスバリア性ポリエステルフィルムは、上記のようにして得られた二軸延伸ポリエステルフィルムに、アルミニウム、酸化珪素、酸化アルミニウムのいずれかをフィルムの少なくとも片面に蒸着したものである。フィルムに蒸着されるこれらの金属化合物は、単独で用いても良いし、混合して用いても良い。また、蒸着薄膜の作製方法としては、真空蒸着法、EB蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などを用いることができるが、生産性やコストの点から、真空蒸着法が最も好ましい。また、ポリエステルフィルムと蒸着層との密着性を向上させるために、フィルムの表面をあらかじめコロナ放電処理やアンカーコート剤を塗布するなどの方法により前処理しておくことが望ましい。本発明のポリエステルフィルムを包装袋用として使用する場合には、ヒートシール性を付与するためにポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー等の

シーラントとよばれる無延伸フィルムと積層して積層体として用いられる。また、要求性能に応じて上記の積層体に他の延伸フィルム、たとえば、ナイロンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム等を積層してもよい。ラミネート方法としては、ドライラミネート法、押出ラミネート法などの方法が用いられる。

【0025】

本発明のガスバリア性フィルムは包装材料に好適であるが、高度なガスバリア性が要求される用途に広く用いることができる。

(特性の測定方法および効果の評価方法)

本発明における特性の測定方法および効果の評価方法は次のとおりである。

【0026】

なお、原反についての測定は、蒸着前に測定しても良いし、蒸着後に温水に1昼夜浸漬して蒸着層が剥離したものを1週間高温恒温槽内で乾燥したサンプルを用いても良い。

(1) 融点、150℃～235℃の範囲での融点の有無

セイコーインスツルメント社製のDSC（示差走査熱量計）RDC220を用いて測定した。試料5mgをDSC装置にセットし、25℃から10℃/分で300℃まで昇温した際に結晶融解に基づく吸熱ピーク温度を融点とした。

150℃～235℃の範囲での融点有無については、300℃、5分間溶融した後急冷したサンプルを示差走査熱量計（DSC）を用いて20℃/分で昇温した際に、150～235℃の範囲にポリマーの融解に起因する2J/g以上の吸熱ピークが存在する場合、この範囲に融点が存在すると判断し、2J/g以上の吸熱ピークが存在しない場合はこの範囲に融点が存在しないと判断した。

(2) ビッカース硬度

日本電気（株）製薄膜硬度計MHA-400を用いて測定した。対稜角80°の先端を有するダイヤモンド三角圧子を用い、押し込み速度10.5nm/minで押し込み深さxにおける荷重W(x)を測定した。深さεにおけるビッカース硬度H(ε)は次式で求めることが出来るため、深さ0.2μmにおけるビッカース硬度を求めた。

【0027】

【数1】

【数1】

$$W(x) = \int_0^x (x - \varepsilon) H(\varepsilon) d\varepsilon$$

(3) ヘイズ

一辺10cmのサンプルに切り出し、スガ試験機(株)製ヘイズメーターHG M-2DPを用いて測定した。

(4) 面配向係数

偏光子を備えたアタゴ(株)製アッペ屈折率計4Tを用いてフィルム各方向の屈折率を測定し、次式で面配向係数を求めた。光源はハロゲンランプ、浸液はヨウ化メチレン、上部プリズムには屈折率1.740のものをを用いた。

【0028】

面配向係数 = $\{(nx + ny) / 2\} - nz$

ただし、 nx : フィルム長手方向の屈折率、 ny : フィルム幅方向の屈折率、 nz : フィルム幅方向の屈折率である。

(5) 弾性率

サンプルはフィルム長手方向に長さ200mm、幅10mmの短冊状に切り出して用いた。JIS K 7127に規定された方法に従って、東洋精機製作所(株)製の引張試験機を用いて、25℃、65%RHにて測定した。初期引張チャック間距離は100mmとし、引張速度は300mm/分とした。測定はサンプルを変更して20回行い、平均値を用いた。

(6) 酸素透過度 ($\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)

JIS K 7129に従って、モダンコントロール社製、OX-TRAN 2/20を用いて、温度20℃、湿度0%RHの条件下で測定した。

(7) 水蒸気透過度 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)

JIS K 7129 に従って、モダンコントロール社製、PERMATRAN-W 3/30を用いて温度40℃、湿度90%RHの条件下で測定した。

(8) 繰り返し摩擦後の酸素透過度 ($\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)

フィルムを幅方向200mm、長手方向300mmにサンプリングし、重さ20gのアルミ棒をフィルム上下に幅方向に取り付け、蒸着していない面をロール接触面として、直径20mmのSUS製金属固定ロール上に90°巻き付けた状態に、JIS K 7129 に準じて、モダンコントロール社製、OX-TRAN2/20を用いて、温度20℃、湿度0%RHの条件下で測定した。

(9) 熱収縮率 (耐熱性)

JIS C 2318に規定された方法に従ってフィルム長手方向の熱収縮率を測定した。ただし、オープン温度と保持時間は150℃、30分とし、それぞれサンプルを変え20回の測定結果の平均を用いた。熱収縮率は小さいほど良いが、加工工程等でのハンドリング性のためには2%以下であることが好ましい。

【0029】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明する。

(ポリエステル準備)

実施例には次のポリエステルおよびポリエーテルエステルを使用した。

(ポリエステルA-1)

テレフタル酸ジメチル100重量%、エチレングリコール60重量%の混合物に、テレフタル酸ジメチル量に対して酢酸マグネシウム0.09重量%、三酸化アンチモン0.03重量%を添加して、常法により加熱昇温してエステル交換反応を行なった。なお、エチレングリコールとしては、無粒子のエチレングリコールと一部平均2次粒子径1.2 μm の凝集シリカ粒子のエチレングリコールスラリーを混合し、最終のポリエチレンテレフタレートポリマーの状態に凝集シリカを0.05重量%含有する様にした。次いで、該エステル交換反応生成物に、テレフタル酸ジメチル量に対して、リン酸85%水溶液0.020重量%を添加し

た後、重縮合反応層に移行する。次いで、加熱昇温しながら反応系を徐々に減圧して1mmHgの減圧下、290℃で常法により重縮合反応を行い、固有粘度0.64、融点255℃ののポリエチレンテレフタレート樹脂を得た。

(ポリエステルB-1)

テレフタル酸100重量%、1,4-ブタンジオール110重量%の混合物を窒素雰囲気下で140℃まで昇温して均一溶液とした後、テレフタル酸に対してオルトチタン酸テトラ-n-ブチル0.054重量%、モノヒドロキシブチルスズオキサイド0.054重量%を添加し、常法によりエステル化反応を行った。次いで、オルトチタン酸テトラ-n-ブチル0.066重量%を添加して、1mmHgの減圧下で重縮合反応を行い、固有粘度0.80のポリブチレンテレフタレート樹脂を得た。こうして得られたポリエステルチップをさらに常法により固相重合を行い、融点226℃、固有粘度1.20のポリブチレンテレフタレート樹脂を得た。

(ポリエステルA-2、B-2)

重合時に添加モノマーを変更する以外はポリエステルA-1、B-1と全く同様にしてイソフタル酸をそれぞれ10モル%含有するポリエチレンテレフタレート(A-2、固有粘度0.67、融点228℃)、およびポリブチレンテレフタレート(B-2、固有粘度1.1、融点208℃)を得た。

実施例1

ポリエステルAとしてポリエステルA-1を80重量部、ポリエステルBとしてポリエステルB-1を20重量部混合して用いた。混合したポリエステルチップを真空乾燥した後溶融押出を行い、口金から20℃に冷却した金属ロール上に静電印加を行いながら吐出させ未延伸フィルムを得た。ついで外未延伸フィルムを95℃に加熱してロール/ロール間で長手方向に3.4倍延伸した。その後テンター式延伸機で幅方向に110℃で3.8倍延伸し、200℃で幅方向に3%弛緩させながら10秒間熱処理を行った後、100℃の冷却ゾーンを通過させ厚さ12μmの2軸配向ポリエステルフィルムを得た。この2軸配向ポリエステルの片面にコロナ放電処理を施した後、真空蒸着法により厚み50nmのアルミニウム蒸着層を設けた。用いたポリエステルの種類、混合比、延伸後の

熱処理温度、厚みおよび無機蒸着層の種類を表1に示した。また、このガスバリア性フィルムは表2に示すとおり優れた特性を有していた。

【0030】

【表1】

【表1】

サンプル	ポリエステルA (添加量、質量部)	ポリエステルB (添加量、質量部)	熱処理温度 (℃)	厚さ (μm)	蒸着層 7Mニガム	7M融点 (℃)	150℃~235℃ 融点有無	時角/時和 程度(G/g)	ε-2硬度 (MPa)
実施例1	A-1 (80)	B-1 (20)	200	12	7Mニガム	251	なし	3.6/4.0	440
実施例2	A-1 (72)	B-1 (28)	190	12	7Mニガム	248	なし	3.2/3.8	400
実施例3	A-1 (92)	B-1 (8)	210	12	酸化 7Mニガム	253	なし	4.3/4.5	490
実施例4	A-1 (85)	B-2 (15)	200	15	化硅素	246	なし	2.8/3.0	390
比較例1	A-1 (100)	なし	200	12	7Mニガム	255	なし	4.6/4.8	530
比較例2	A-1 (65)	B-1 (35)	190	12	7Mニガム	245	あり	2.5/3.0	350
比較例3	A-2 (80)	B-2 (20)	190	12	7Mニガム	223	なし	2.2/2.8	340

特2002-172720

【0031】

【表2】

【表2】

サンプル	原反 面配向係数	原反 ヘイズ (%)	耐熱性(熱収縮率) (%)	酸素透過率 (ml/m ² ·day)	水蒸気透過率 (g/m ² ·day)	膜後の 酸素透過率 (ml/m ² ·day)
実施例 1	0.157	1.8	1.0	0.5	0.6	0.8
実施例 2	0.155	1.7	1.5	0.6	0.8	2.0
実施例 3	0.162	2.0	0.5	1.0	1.5	3.0
実施例 4	0.148	3.0	2.0	0.7	1.2	2.5
比較例 1	0.165	2.1	0.5	2.5	3.0	5.0
比較例 2	0.156	2.5	3.0	2.5	3.2	10.0
比較例 3	0.140	2.0	3.0	2.8	3.4	11.0

実施例 2～4、比較例 1～3

用いたポリエステルの種類、混合比、延伸後の熱処理温度、厚みおよび無機蒸着層の種類を表 1 記載の条件に変更した以外は実施例 1 と同様にしてガスバリア性フィルムを得た。実施例 2～4 のガスバリア性フィルムは表 2 に併せて示す通り優れた特性を示すが、比較例 1～3 のフィルムは本発明の要件を満たさないため酸素透過率、水蒸気透過率もしくは繰り返し摩擦後の酸素透過率のいずれかが劣ったものであった。

【0032】

【発明の効果】

ガスバリア性に優れたガスバリア性ポリエステルフィルムを得ることが出来る

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良好なガスバリア性を有し、かつ耐熱性に優れたポリエステルフィルムを提供する。

【解決手段】 エチレンテレフタレートを主な繰り返し単位とするポリエステルA 70～97重量%と、ブチレンテレフタレートを主な繰り返し単位とするポリエステルB 3～30重量%を混合してなる、融点が245～270℃の二軸配向ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、金属アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化珪素の少なくとも一種の金属化合物の蒸着層を設ける。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003159]

1. 変更年月日 1990年 8月29日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
氏 名 東レ株式会社
2. 変更年月日 2002年10月25日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
氏 名 東レ株式会社